

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-275182

(43)Date of publication of application : 30.11.1987

(51)Int.Cl.

C09K 3/00
C01G 9/00
C01G 23/00
C01G 25/00
C01G 37/00
C01G 49/00

(21)Application number : 61-150008

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1986

(72)Inventor : SAIDA KENJI

FUJII HIDEYO

(30)Priority

Priority number : 61-12866 Priority date : 23.01.1986 Priority country : JP

(54) ULTRAVIOLET SCREENING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ultraviolet screening agent comprising a composite oxide of specific metals and Zn, excellent in ultraviolet screening characteristics and visible light and near-ultraviolet light transmission, without having any catalytic activity and deteriorating coexisting organic materials.

CONSTITUTION: A Zn salt [e.g., $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$] and at least one salt selected from among salts of Al, Fe, Cr, Ce, Zr and Ti (e.g., aluminum polychloride) as dissolved in an aqueous alcohol solution of a concentration of at least 5vol% so that the atomic ratios of each metal to 1 part of Zn in the solution are Al: 0.001W0.5, Fe: 0.0001W0.5, Cr: 0.005W0.3, Ce: 0.00005W2, Zr: 0.0005W0.5 and Ti: 0.01W0.5. Said solution is hydrolyzed in the presence of a hydrolysis precipitating medium comprising urea and/or hexamethylenetetramine at a room temperature W 100°C for 3W6hr to obtain a product. After said product is dried at a room temperature W 200°C, calcined at 350W1, 100°C for 1W3hr to obtain an ultraviolet screening agent comprising a composite oxide of Zn and the above-mentioned metals having an average particle diameter of 0.001W0.5 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-275182

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 K 3/00
C 01 G 9/00
23/00
25/00
37/00
49/00

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

6683-4H
7202-4G
C-7202-4G
7202-4G
7202-4G
A-7202-4G

④ 公開 昭和62年(1987)11月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

④ 発明の名称 紫外線遮蔽剤

② 特 願 昭61-150008

③ 出 願 昭61(1986)6月26日

優先権主張 ② 昭61(1986)1月23日 ③ 日本(JP) ④ 特願 昭61-12866

⑦ 発 明 者 才 田 健 二 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑦ 発 明 者 藤 井 秀 世 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

⑧ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑧ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線遮蔽剤

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径が0.001 μ m~0.5 μ mで

ある、アルミニウム、鉄、クロム、セリウム、
ジルコニウム、及びチタンから選ばれた1種以
上の金属と亜鉛との複合酸化物から成る紫外線
遮蔽剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は波長260nm~400nmの紫外
線を遮蔽し、可視光線及び近赤外線透過能を有
する特定の金属の複合酸化物粉末から成る紫外
線遮蔽剤に関する。

(従来技術)

紫外線遮蔽剤は、紫外線を散乱或いは吸収し
て紫外線を遮蔽するもので、サリチル酸、パラ
アミノ安息香酸、けい皮酸及びこれらのエステ
ル類、或いはベンゾフェノン類などの有機物、

酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化
物粉末などが用いられており、金属酸化物粉末
による光線の遮蔽能は、粉末の粒径/光線波長
の比が1/2の所が最大であることが知られて
いる。

金属酸化物粉末は、酸化反応用触媒としても
用いられ、その製造方法として、金属の塩化物
や硫酸塩にアンモニア水或いは尿素を加えて加
水分解し、得られる水酸化物と焼成する方法、
チタンのi-プロポキシド、硝酸亜鉛をそれぞ
れ加水分解して得られたTiO₂・nH₂Oと
Zn(OH)₂を混練し焼成する方法等(以上
「触媒」Vol. 19, No. 5, 1977,
350~352頁、触媒学会誌)が知られてい
る。

また、ケイ素とチタンのアルコキシドの混合
物を加水分解し、その加水分解生成物を焼成す
る方法及びその生成物を紫外線遮蔽能を有する
化粧品用添加剤とすること(特開昭59-227813
号)も知られている。

この他、微細な粒子のものを得る方法として、チタンの塩化物を昇華させ、酸素または水蒸気で酸化分解、加水分解を行なわす方法があり、これによると粒径約0.002 μ m \sim 0.05 μ mのものが得られる。

酸化亜鉛では、金属亜鉛の蒸気を気相酸化させる方法があり、これによると粒径約0.5 μ m \sim 1 μ mのものが得られる。

(発明が解決しようとする問題点)

このような方法で得られた酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄の粉末は、その粒径を適度を選択すれば良好な紫外線遮蔽能を発揮するが可視光線及び近赤外線透過性に劣り、他方、可視光線及び近赤外線透過性の大きい粒径のものは紫外線遮蔽能が充分でない。

また、これらの金属酸化物粉末は、酸化触媒能を有し、用途によっては、共存する有機物を変質させる問題点がある。

複数の金属塩を水溶液中でアンモニア水等で加水分解し、複合酸化物を得る方法では、複合

酸化物が不均一で粒径も大きくなり、紫外線遮蔽能の充分でかつ可視光線及び近赤外線透過性の良好なものが得られない。

(問題点を解決するための手段)

かかる事情下に鑑み、本発明者らは紫外線遮蔽能に優れ、可視光線及び近赤外線透過性が大きく、また共存する有機物変質等の問題のない紫外線遮蔽剤を見出すべく鋭意検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は平均粒子径が約0.001 μ m \sim 約0.5 μ mである、アルミニウム、鉄、クロム、セリウム、ジルコニウム及びチタンから選ばれた1種以上の金属と亜鉛との複合酸化物から成る紫外線遮蔽剤を提供するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明に於ける紫外線遮蔽剤とは、アルミニウム、鉄、クロム、セリウム、ジルコニウム及びチタン(以下、Al, Fe, Cr, Ce, Zr, Tiと表現する場合もある。)よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属と亜鉛(

以下、Znと表現する場合もある。)の複合酸化物であり、より具体的にはZn-Al、Zn-Fe、Zn-Cr、Zn-Ce、Zn-Zr、Zn-Tiよりなる二成分系複合酸化物、Zn-Al-Fe、Zn-Al-Cr、Zn-Al-Ce、Zn-Al-Zr、Zn-Al-Ti、Zn-Fe-Cr、Zn-Fe-Ce、Zn-Fe-Zr、Zn-Fe-Ti、Zn-Cr-Ce、Zn-Cr-Zr、Zn-Cr-Ti、Zn-Ce-Zr、Zn-Ce-Ti、Zn-Zr-Tiよりなる三成分系複合酸化物、Zn-Al-Fe-Cr、Zn-Al-Fe-Ce、Zn-Al-Fe-Zr、Zn-Al-Fe-Ti、Zn-Al-Cr-Ce、Zn-Al-Cr-Zr、Zn-Al-Cr-Ti、Zn-Al-Ce-Zr、Zn-Al-Ce-Ti、Zn-Al-Zr-Ti、Zn-Fe-Cr-Ce、Zn-Fe-Ce-Zr、Zn-Fe-Zr-Ti、Zn-Fe-Cr-Zr、Zn-Fe-Fe-Cr-Ti、Zn-Fe-Ce-Ti、

Zn-Cr-Ce-Zr、Zn-Cr-Zr-Ti、Zn-Ce-Zr-Ti、Zn-Cr-Ce-Ti、よりなる四成分系複合酸化物、Zn-Al-Fe-Cr-Ce、Zn-Al-Fe-Cr-Zr、Zn-Al-Fe-Cr-Ti、Zn-Fe-Cr-Ce-Zr、Zn-Fe-Cr-Ce-Ti、Zn-Cr-Ce-Zr-Ti、Zn-Al-Ce-Zr-Ti、Zn-Al-Fe-Ce-Zr、Zn-Al-Fe-Ce-Ti、Zn-Al-Fe-Zr-Ti、Zn-Al-Cr-Ce-Zr、Zn-Al-Cr-Ce-Ti、Zn-Al-Cr-Zr-Ti、Zn-Fe-Ce-Zr-Ti、Zn-Fe-Cr-Zr-Tiよりなる五成分系複合酸化物、Zn-Al-Fe-Cr-Ce-Zr、Zn-Al-Fe-Cr-Ce-Ti、Zn-Al-Fe-Cr-Zr-Ti、Zn-Al-Fe-Ce-Zr-Ti、Zn-Al-Cr-Ce-Zr-Ti、Zn-Fe-Cr-Ce-Zr-Tiよりなる六成分系複合酸化物、

及び $Zn-AI-Fe-Cr-Ce-Zr-Ti$ よりなる七成分系複合酸化物等が挙げられる。

これら複合酸化物は単独で使用しても良く、勿論2種以上を混合して使用しても良い。

本発明の実施に際し、複合酸化物を構成する亜鉛と Ti 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ce 、 Zr の群より選ばれる他の金属の構成割合は金属により異なり、例えば亜鉛とチタンの組合せではそれらの原子比は亜鉛1に対しチタンが0.01~0.25、好ましくは0.05~0.1、亜鉛とアルミニウムは亜鉛1に対しアルミニウムが0.001~0.5、好ましくは0.01~0.4、亜鉛と鉄は亜鉛1に対し鉄が0.0001~0.5、好ましくは0.0001~0.2、亜鉛とクロムは亜鉛1に対しクロムが0.0005~0.5、好ましくは0.0005~0.3、亜鉛とセリウムは亜鉛1に対しセリウムが0.00005~2、好ましくは0.00005~0.5、亜鉛とジルコニウムは亜鉛1に対し0.0005~0.5、好ましくは0.

本発明の紫外線遮蔽剤用複合酸化物は酸素原子を介して金属が結合している構造を持っている。

例えば亜鉛原子が酸素原子を介して他の金属と $-Zn-O-Ti<$ 、 $-Zn-O-Al<$ 、 $>Al-O-Zn-O-Ti<$ 、 $-Zn-O-Fe<$ 、 $-Zn-O-Ce<$ 、 $>Fe-O-Zn-O-Ce<$ 、 $-Zn-O-Zr<$ 、 $-Zn-O-Cr<$ 、 $>Cr-O-Zn-O-Zr<$ 等の結合を含んでいるもので、望ましくは Zn 原子の全てが、上記の如く酸素を介して他の金属と結合していることが好ましい。このような構造は JISK0117 に示される如く、赤外スペクトルにより確認できる。

Zn 原子が $AR-O-Zn-O-RA$ 、 $-Zn-O-RA$ (R は Al 、 Fe 、 Zr 、 Ti 、 Ce 、 Cr より選ばれた金属原子、 A は結合手であり、 R の価数-1を示す。) 等の結合を含まないものは単に酸化亜鉛と上記金属の酸化物粉末の混合であり、本発明の目的とする紫外線

0005~0.3である。

亜鉛1原子比に対する金属の構成割合が、上記範囲外では紫外線遮蔽能が劣り、鉄に於いては亜鉛1原子比に対し0.5を越える場合には可視光線及び近赤外線の透過性が低下するので好ましくない。

また、亜鉛と複数の金属よりなる複合酸化物に於ける金属の添加量は二成分系に於ける亜鉛と他金属の各々の添加量範囲が適用され、好ましくは亜鉛と他金属の二成分系に於ける各々の金属の好ましい範囲が適用される。

本発明に於いて複合酸化物とは出発原料として用いた亜鉛と Al 、 Fe 、 Cr 、 Ce 、 Zr 、 Ti から選ばれた1種以上の金属すべてが反応し複合酸化物を形成している必要はなく、反応生成物が少なくとも複合酸化物を構成し、かつその生成物が90%以上の紫外線遮蔽能、60%以上の可視光線及び近赤外線透過性能を有するものであれば、金属酸化物等を一部含有する複合酸化物であってもよい。

遮蔽能に優れ、かつ可視光線、及び近赤外線透過能に優れた粉末は得られない。

本発明の紫外線遮蔽剤の大きさは平均粒径約0.5 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下である。

粒径の大きいものは紫外線遮蔽能が若干低く、加えて化粧品とした場合の肌ざわりが悪くまた農業用マルチフィルム、食品包装用フィルムへの適用では分散性が劣るので好ましくない。

他方粒径の微細なものは、紫外線遮蔽能は充分であるものの取扱い難くなること及び酸化触媒能が発現してくることなどから平均粒径約0.001 μm 以上、より好ましくは0.005 μm 以上である。

このような複合酸化物の製造方法としては、亜鉛塩と、アルミニウム塩、鉄塩、クロム塩、セリウム塩、ジルコニウム塩、及びチタン塩の中から選ばれる一種或いは二種以上の金属塩とを、アルコール水溶液中で尿素及びヘキサメチレンテトラミンから選ばれる、少なくとも一種

の加水分解沈澱剤の存在下、加水分解し、次いで加水分解生成物を焼成する方法が挙げられる。

ここで原料の亜鉛塩、アルミニウム塩、鉄塩、クロム塩、セリウム塩、ジルコニウム塩及びチタン塩は水に可溶性の無機酸塩、有機酸塩、例えば、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等である。

アルミニウム塩については、ポリ塩化アルミニウムなども使用可能である。

また、チタン塩に代えて、チタンアルコキシドも好適に用いることができる。

次にアルコール水溶液は、アルコール濃度が約5容量%以上、好ましくは10容量%以上のものが用いられる。

アルコール濃度が、約5容量%未満では生成する複合酸化物の平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にすることが困難となることと、粒径分布が広がり大粒径のものが混在して出来るので好ましくない。

他方、アルコールが過剰でも可能であるが多

量などの慣用の固-液分離操作で取り出し、水洗を行った後室温ないし 200°C 程度で充分乾燥し、 350°C ～ 1100°C 程度の温度で約1～3時間焼成を行う。

焼成の前後で、二次凝集粒子を粉碎(解砕)するのが望ましく、該粉碎は、ハンマーミル、擂潰機、ボールミル、振動ミルなど慣用手段で行えばよい。

本発明の紫外線遮蔽剤の具体的用途としては、化粧品、塗料、農業用フィルム、食品包装用フィルムや食品容器被覆用フィルム等への添加剤が挙げられる。勿論、本発明の紫外線遮蔽剤はその効果を失わない範囲で、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の既に公知の紫外線遮蔽剤と併用して用いる事も可能である。

(発明の効果)

以上、詳述した本発明の平均粒径 $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の複合酸化物より成る紫外線遮蔽剤は波長 400nm 以下の紫外線遮蔽能が90%以上と優れ、しかも可視光線及び近赤

外線でもそれだけの効果は出ない。

アルコールの種類としては、水への溶解度が1容量%以上であればよく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノールなどの1価のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類である。

加水分解沈澱剤は、尿素及びヘキサメチレンテトラミンの何れか、或いは両者の混合物を水溶液として用いるのが望ましい。

加水分解沈澱剤の量は、金属塩が加水分解して生成する酸を中和するに必要な理論量の2倍以上、好ましくは3倍量～5倍量を用いる。

加水分解反応は、攪拌下で、温度を常温から 100°C で、より好ましくは 70°C 以上の温度で3時間～6時間程度行う。反応終了は、反応液のpHが上昇し、7附近になったことで確認すればよい。

加水分解生成物は次いで濾過、デカンテーション

外線の透過性(波長 400nm ～ 3000nm)が60%以上で、かつ触媒活性が殆んど無く、共存する有機物を変質しないため紫外線遮蔽を目的としたあらゆる分野に於いて使用し得るのでその工業的価値は頗る大なるものである。

(実施例)

以下、本発明の紫外線遮蔽剤を実施例及び比較例に基づき詳述するが、実施例は本発明の一実施態様を示すものであり、何ら本発明範囲を制限するものではない。

尚、本発明の実施例、比較例で用いた各測定方法は以下の如くである。

金属原子比 : 原子吸光分析法

酸化物の粒径 : 走査電子顕微鏡写真法

複合酸化物の原子結合状態 :

複合酸化物粉末 0.03g を低密度ポリエチレン粉末 0.47g と混合し、2本ロール(温度 100°C ～ 160°C)で混練熔融し厚み約 $50\mu\text{m}$ のフィルムを製作する。

対照フィルムとして複合酸化物を含まない低密度ポリエチレンの厚み約50 μ mのフィルムを製作する。

両フィルムについてJISK0117に従って赤外スペクトルを測定し、特性吸収から分析した。

分光透過率：

上記複合酸化物の結合状態を調べるのに用いたと同じフィルムをJISK0115に従い分光光度計にて測定した。

実施例1

工業用97%硝酸アルミニウム9水塩0.45g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩362gをエタノール1200ml中に入れ、これを30分間攪拌混合して溶解した。

続いて99%のヘキサメチレンテトラミン283gを水1600mlに溶かした水溶液を加えて、更に攪拌した。

これを加熱し、温度約80℃にて攪拌下5時間、続いて温度約100℃で1時間、加水分解反

度150℃で乾燥後、振動ミルで粉碎した。

次いで温度約700℃にて1時間焼成した。平均粒径約0.01 μ mの微粉末97.1gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/A1原子比は100/10であった。

生成粉末の原子結合状態を測定したところ、 $-Zn-O-A1<$ 結合(特性吸収650 cm^{-1})が認められた。

上記フィルムについて、分光透過率を測定した結果を第1図に示す。

実施例3

97%硝酸アルミニウム9水塩193g及び99%硝酸亜鉛2水塩222gを、isobutanol 1200ml中に入れ、これを30分間攪拌混合し、99%ヘキサメチレンテトラミン367gと水1600ml水溶液を添加して攪拌し、これを温度約80℃にて5時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

応を行い加水分解反応生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、振動ミルで粉碎した。

次いで温度約700℃にて1時間焼成して平均粒径0.01 μ mの微粉末91.8gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/A1原子比が100/0.1であった。

分光透過率の測定結果を第1図に示す。

実施例2

工業用97%硝酸アルミニウム9水塩44.7g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩362gをエタノール1200ml中に入れ、これを30分間攪拌混合して溶解した。

続いて99%のヘキサメチレンテトラミン283gを水1600mlに溶かした水溶液を加えて、さらに攪拌した。

これを加熱し、温度約80℃にて攪拌下5時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解を行い加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温

度を150℃で乾燥後、振動ミルで粉碎した。

次いで温度約700℃、1時間焼成して約1 μ mより大なる粒子を全く含まない、平均粒径約0.05 μ mの微粉末103gを得た。

この粉末の組成は分析の結果Zn/A1原子比が100/50であった。

生成粉末の結合状態を測定したところ $-Zn-O-A1<$ 結合(特性吸収650 cm^{-1})を確認した。

分光透過率を測定した結果を第1図に示す。

実施例4

四塩化チタン2.19g及び95%硝酸亜鉛6水塩362gをn-プロパノール1200mlに加え、これを30分間攪拌混合して溶解した。

次に工業用尿素250gと水1600mlとの水溶液を添加して混合した。

これを温度約90℃にて4時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水

分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃、1時間焼成して、約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.08μmの微粉末92.7gを得た。

この粉末の組成は分析の結果Zn/Ti原子比が100/1であった。

分光透過率の測定結果を第1図に示す。

実施例5

四塩化チタン21.9及び95%硝酸亜鉛6水塩362gをn-プロパノール1200mℓに加え、これを30分間攪拌混合して溶解した。

次に尿素250gを水1600mℓに溶した水溶液を添加して、混合した。

これを温度約90℃で攪拌下4時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃、1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない、平均粒径約0.1μmの微粉末101gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Ti原子比が100/10であった。

この粉末の原子結合状態は、 $-Zn-O-Ti<$ であることを確認した。

分光透過率を測定した結果を第1図に示す。

実施例7

日本曹達製チタンイソプロポキシド65.8g、95%硝酸亜鉛6水塩362gとiso-プロパノール1200mℓに溶解し、これを30分間攪拌混合して溶解した。

これに工業用尿素278gと水1600mℓとの水溶液を添加して混合した。

これを温度約80℃で攪拌下5時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃、1時間焼成して、約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.2μmの微粉末101gを得た。

この粉末の組成は分析の結果、Zn/Ti原子比が100/10であった。

この粉末の原子結合状態は、 $-Zn-O-Ti<$ (特性吸収740cm⁻¹)であることを確認した。

分光透過率を測定した結果を第1図に示す。

実施例6

日本曹達製チタンイソプロポキシド32.9g、95%硝酸亜鉛6水塩362gをn-プロパノール1200mℓに溶解し、これを30分間攪拌混合して溶解した。

これに尿素278gを水1600mℓに溶した水溶液を添加して混合した。

これを温度約90℃で攪拌下5時間加水分解を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃、1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない、平均粒径約0.1μmの微粉末110gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Ti原子比が100/20であった。

この粉末の原子結合状態は、 $-Zn-O-Ti<$ 結合 (特性吸収740cm⁻¹)であることを確認した。

分光透過率を測定した結果を第1図に示す。

実施例8

工業用99%硝酸第2鉄9水塩0.052g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩392gをノルマルプロパノール1200mℓに入れ、これを30分間攪拌混合し、工業用尿素262gと水1600mℓとの水溶液を添加して攪拌し、これを温度約90℃にて4時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミ

ルで粉砕した。

次いで温度600℃で、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.06μmの微粉末97.4gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Fe原子比が100/0.01であった。

分光透過率の測定結果を第1図に示す。

実施例9

実施例8において、原料鉄塩量を51gに、尿素量を302gに代えた他は同一処理することで、約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.08μmの微粉末110gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Fe原子比が100/10であった。

生成粉末の結合状態を測定したところ-Zn-O-Fe<結合(特性吸収530cm⁻¹)を確認した。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例10

ノール1200mℓに入れ、これを30分間攪拌混合し、工業用尿素262gと水1600mℓとの水溶液を添加して攪拌し、これを温度約90℃にて約4時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度600℃で、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01μmの微粉末97.5gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Ce原子比が100/0.01であった。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例12

実施例11において、原料亜鉛塩量を72.1gに原料セリウム塩量を200gに代えた他は同一処理することで、約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.03μmの微

工業用95%硝酸亜鉛6水塩392g及び硝酸第1セリウム6水塩0.027gをイソブタノール1200mℓに入れ、これを30分間攪拌混合し、工業用尿素262gと水1600mℓとの水溶液を添加して攪拌し、これを温度約90℃にて約4時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度600℃で、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01μmの微粉末97.5gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Ce原子比が100/0.005であった。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例11

工業用95%硝酸亜鉛6水塩392g及び硝酸第1セリウム6水塩0.055gをイソブタ

粉末97.1gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Ce原子比が100/200であった。

生成粉末の結合状態を測定したところ-Zn-O-Ce<結合(特性吸収410cm⁻¹)を確認した。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例13

工業用95%硝酸第2クロム9水塩0.264g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩392gをノルマルブタノール1200mℓに入れ、これを30分間攪拌混合し、工業用99%ヘキサメチレンテトラミン266gと水1600mℓとの水溶液を添加して攪拌し、これを温度約90℃にて5時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mℓで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度600℃で、1時間焼成して約0.

5 μm より大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01 μm の微粉末97.6 gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Cr原子比が100/0.05であった。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例14

工業用95%硝酸第2クロム9水塩0.527 g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩392 gをノルマルブタノール1200 mlに入れ、これを30分間攪拌混合し、工業用99%ヘキサメチレンテトラミン266 gと水1600 mlとの水溶液を添加して攪拌し、これを温度約90℃にて5時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000 mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度600℃で、1時間焼成して約0.5 μm より大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01 μm の微粉末97.6 gを得た。

攪拌混合し、工業用尿素225 gと水2300 mlとの水溶液を添加して攪拌し、これを温度約80℃にて5時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000 mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度650℃で、1時間焼成して約0.5 μm より大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01 μm の微粉末98.1 gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Zr原子比が100/0.05であった。

分光透過率の測定結果を第3図に示す。

実施例17

実施例16において、原料ジルコニウム塩量を4.03 gに、加水分解沈澱剤として尿素をヘキサメチレンテトラミン310 gに代えて使用する他は同一処理することにより約0.5 μm より大なる粒子を全く含まない平均粒径約0

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Cr原子比が100/0.1であった。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例15

実施例14において、原料亜鉛塩量を313 gに原料クロム塩量を211 gに、ヘキサメチレンテトラミン量を372 gに代えた他は同一処理することで、約1 μm より大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.04 μm の微粉末126 gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Cr原子比が100/50であった。

生成粉末の結合状態を測定したところ-Zn-O-Cr<結合(特性吸収610 cm^{-1})を確認した。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例16

オキシ塩化ジルコニウム8水塩0.201 g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩392 gをエタノール500 mlに入れ、これを30分間攪

拌し、約0.1 μm の微粉末101 gを得た。この製品粉末の組成は分析の結果、Zn/Zr原子比が100/1であった。

分光透過率の測定結果を第3図に示す。

実施例18

実施例16において、原料亜鉛塩量を313 gに、原料ジルコニウム塩量を129 gに、尿素量を270 gに代えた他は同一処理することで、約0.5 μm より大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.02 μm の微粉末127 gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Zr原子比が100/40であった。

生成粉末の結合状態を測定してところ-Zn-O-Zr<結合(特性吸収640 cm^{-1})を確認した。

分光透過率の測定結果を第3図に示す。

実施例19

四塩チタン18.7 gを97%硝酸アルミニウム9水塩152 g及び95%硝酸亜鉛6水塩

308gをエチレングリコール200mlに溶解した。

これに尿素319gを水2600mlに溶解した水溶液を添加し、混合した。

これを温度約100℃にて、攪拌下3時間加水分解を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄、温度150℃で乾燥後、振動ミルで粉碎した。

次いで温度850℃で、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない、平均粒径約0.2μmの微粉末108gを得た。

この粉末の組成は、分析の結果Zn/Aℓ/Ti原子比が100/40/10であった。

この粉末の原子結合状態を測定したところ、 $\rightarrow \text{Ti}-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-\text{A}\ell <$ 結合(特性吸収650 cm^{-1} 、740 cm^{-1})を確認した。

分光透過率を測定した結果を第3図に示す。

実施例20

工業用四塩化チタン21.9g、硫酸第1セリウム8水塩2.06g及び工業用95%硝酸

7g、工業用95%硝酸亜鉛6水塩362g及び硝酸第2鉄9水塩4.72gをエタノール1200mlに入れ、これを30分間攪拌混合して溶解した。続いて工業用99%ヘキサメチレンテトラミン286gを水1600mlに溶かした水溶液を加えて、更に攪拌した。

これを攪拌下に加熱し、温度約80℃にて5時間、続いて温度約100℃で1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉碎した。

次いで温度約700℃で1時間後、焼成して、約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01μmの肌ざわりの良好な微粉末である淡黄色の製品98.5gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Aℓ/Fe原子比が100/10/1であった。生成粉末の原子結合状態を測定したところ、 $-\text{Zn}-\text{O}-\text{A}\ell <$ 結合(特性吸収650 cm^{-1})が認められた。

亜鉛6水塩362gをジエチレングリコール1200mlに入れ30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素252gと水1600mlとの水溶液を添加して混合した。

これを攪拌下に温度約100℃で、3時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉碎した。

次いで温度約850℃で、1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.02μmの微粉末104gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Ce/Ti原子比が100/0.5/10であった。

この粉末の原子結合状態は $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Ti} <$ 結合(特性吸収600 cm^{-1} 、740 cm^{-1})であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第1図に示す。

実施例21

工業用97%硝酸アルミニウム9水塩44.

分光透過率の測定結果を第3図に示す。

実施例22

工業用97%硝酸アルミニウム9水塩44.7g、工業用95%硝酸亜鉛6水塩362g及び硝酸第1セリウム6水塩5.02gをエチレングリコール1200mlに入れ、30分間攪拌混合した。

次いで、工業用99%ヘキサメチレンテトラミン286gと水1600mlとの水溶液を天下混合した。

これを攪拌下に、温度約100℃で、3時間加水分解反応を行い加水分解生成物を得た。これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉碎した。

次いで、温度約700℃で、1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径0.02μmの微粉末98.7gを得た。

生成粉末の原子結合状態を測定したところ、 $-\text{Zn}-\text{O}-\text{A}\ell <$ 結合(特性吸収650 cm^{-1})

が認められた。

この製品粉末の組成は分析の結果 $Zn/A\ell/Ce$ 原子比が $100/10/1$ であった。

分光透過率の測定結果を第3図に示す。

実施例23

工業用四塩化チタン21.9g、工業用99%硝酸第2鉄9水塩4.72g及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩362gを、ノルマルプロパノール1200mlに入れ、これを30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素253gと水1600mlとの水溶液を添加混合した。

これを攪拌下、温度約90℃で5時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び、振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃で1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.03μmの微粉末104gを得た。

この粉末の組成は分析の結果、 $Zn/Fe/A\ell$

5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.01μmの微粉末110gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果 $Zn/A\ell/Fe/Ce$ 原子比が $100/10/1/0.5$ であった。

この粉末の原子結合状態は $-Zn-O-A\ell<$ 結合 (特性吸収 650 cm^{-1}) であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

実施例25

工業用95%硝酸亜鉛6水塩308g、工業用97%硝酸アルミニウム9水塩152g、工業用99%硝酸第2鉄9水塩2.01g及び工業用四塩化チタン18.7gをプロピレングリコール400mlに入れ、30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素320gと水1600mlとの水溶液を添加して混合した。

これを攪拌下に、温度約100℃で、3時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

Ti原子比が $100/1/10$ であった。

この粉末の原子結合状態は $-Zn-O-Ti<$ 結合 (特性吸収 600 cm^{-1} 、 740 cm^{-1}) であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

実施例24

工業用99%酢酸亜鉛2水塩277g、工業用97%硝酸アルミニウム9水塩48.3g工業用99%硝酸第2鉄9水塩5.1g及び硫酸第1セリウム8水塩2.24gをエタノール300mlに入れ、30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素264gと水2500mlとの水溶液を添加して混合した。

これを攪拌下に温度約80℃で、5時間続いて温度約100℃で、1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度750℃で、1時間焼成して約0.

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃で、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.04μmの微粉末108gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果 $Zn/A\ell/Fe/Ti$ 原子比が $100/40/0.5/10$ であった。

この粉末の原子結合状態は $\rightarrow Ti-O-Zn-O-A\ell<$ 結合 (特性吸収 650 cm^{-1} 、 740 cm^{-1}) であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

実施例26

工業用95%硝酸亜鉛6水塩308g、工業用97%硝酸アルミニウム9水塩152g、硫酸第1セリウム8水塩2.24g及び工業用四塩化チタン18.7gをイソプロパノール1200mlに入れ、30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素320gと水1600mlと

の水溶液を添加して混合した。

これを攪拌下に、温度約80℃で、4時間、続いて温度約100℃で、1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃で、1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.05μmの微粉末109gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Aℓ/Ce/Ti原子比が100/40/0.5/10であった。

この粉末の原子結合状態は $\rightarrow Ti-O-Zn-O-Aℓ$ 結合(特性吸収650cm⁻¹、740cm⁻¹)であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第2図に示す。

実施例27

工業用95%硝酸亜鉛6水塩362g、工業用99%硝酸第2鉄9水塩4.72g、硫酸第

であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

実施例28

工業用95%硝酸亜鉛6水塩308g、工業用97%硝酸アルミニウム9水塩152g、工業用99%硝酸第2鉄9水塩2.01g、硝酸第1セリウム6水塩2.14g及び工業用四塩化チタン18.7gをグリセリン400mlに入れ、30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素322gと水1600mlとの水溶液を添加して混合した。

これを攪拌下に、温度約100℃で、3時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度約850℃で、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.05μmの微粉末109gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果Zn/Aℓ

1セリウム8水塩2.24g及び日本曹達製チタンイソプロポキシド32.9gをイソプロパノール1200mlに入れ、30分間攪拌混合した。

次に工業用尿素255gと水1600mlとの水溶液を添加して混合した。

これを攪拌下に、温度約80℃で、4時間、続いて温度約100℃で、1時間加水分解反応を行い、加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度850℃で、1時間焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.03μmの微粉末105gを得た。

この製品粉末の組成は分析の結果、Zn/Fe/Ce/Ti原子比が100/1/0.5/10であった。

この粉末の原子結合状態は $-Zn-O-Ti \leftarrow$ 結合(特性吸収600cm⁻¹、740cm⁻¹)

Fe/Ce/Ti原子比が100/40/0.5/0.5/10であった。

この粉末の原子結合状態は $\rightarrow Ti-O-Zn-O-Aℓ$ 結合(特性吸収650cm⁻¹、740cm⁻¹)であることを認めた。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

実施例29

工業用95%硝酸亜鉛6水塩62.6g、工業用97%硝酸アルミニウム18水塩34.4g、工業用99%硝酸第2鉄9水塩8.15g、工業用95%硝酸第2クロム9水塩25.3g、硫酸第1セリウム8水塩143g及び工業用硫酸チタニル6.4gを水500mlに入れ30分間攪拌混合した。

次いでエタノール1200ml並びに工業用尿素280gと水1100mlとの水溶液を添加混合した。

これを攪拌下に、温度約80℃で、5時間次いで温度約100℃で、1時間加水分解反応を行い加水分解生成物を得た。

これを濾過し、水1000mlで洗浄し、温度150℃で乾燥後、ハンマーミル及び振動ミルで粉砕した。

次いで温度850℃、1時間焼成して約1μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径約0.08μmの微粉末101gを得た。

生成粉末の原子結合状態を測定したところ、
 $-Zn-O-Al < 結合$ 、 $-Zn-O-Fe < 結合$ 、 $-Zn-O-Cr < 結合$ 、 $-Zn-O-Ce < 結合$ 及び $-Zn-O-Ti < 結合$ を確認した。

この製品粉末の組成は分析の結果、 $Zn/Al/Fe/Cr/Ce/Ti$ 原子比が100/50/10/30/200/20であった。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

実施例30

実施例29における各原料塩とオキシ塩化ジルコニウム8水塩32.2gを水500mlに入れ30分間攪拌混合した。

次いでエタノール1200ml並びに工業用

温度約700℃で1時間焼成した。

得られた粉末の Zn/Al 原子比は100/50で平均粒径は約0.2μmであった。

この粉末の原子結合状態を測定したところ、
 $-Zn-O-Al < 結合$ は認められず、単なる酸化亜鉛と酸化アルミニウムの混合粉末であることが確認された。

分光透過率を測定した結果を第5図に示す。

比較例2

和光純薬工業製工業用酸化チタン粉末9.24g及び山田薬品製工業用酸化亜鉛粉末94.1gをボールミルで6時間粉砕混合した後、温度約850℃で1時間焼成した。

得られた粉末の Zn/Ti 原子比は100/10で、平均粒径は約0.2μmであった。

この粉末の原子結合状態を測定したところ、
 $-Zn-O-Ti < 結合$ は認められず、単なる酸化亜鉛と酸化チタンの混合粉末であることが確認された。

分光透過率を測定した結果を第5図に示す。

尿素310gと水1100mlとの水溶液を添加混合した。

以下、実施例29と同様に、反応、濾過、洗浄、乾燥、粉砕、焼成して約0.5μmより大なる粒子を全く含まない平均粒径0.01μmの微粉末111gを得た。

生成粉末の原子結合状態を測定したところ、
 $-Zn-O-Al < 結合$ 、 $-Zn-O-Fe < 結合$ 、 $-Zn-O-Cr < 結合$ 、 $-Zn-O-Ce < 結合$ 、 $-Zn-O-Ti < 結合$ 及び $-Zn-O-Zr < 結合$ を確認した。

この製品粉末の組成は分析の結果、 $Zn/Al/Fe/Cr/Ce/Ti/Zr$ 原子比が100/50/10/30/200/20/50であった。

分光透過率の測定結果を第4図に示す。

比較例1

和光純薬工業製工業用酸化アルミニウム粉末23.9g及び山田薬品製工業用酸化亜鉛76.1gをボールミルで6時間粉砕混合した後、

比較例3

和光純薬工業製工業用酸化チタン粉末9.24g及び同酸化アルミニウム粉末23.6g及び山田薬品製工業用酸化亜鉛粉末94.1gをボールミルで6時間粉砕混合した後、温度約850℃で1時間焼成した。

得られた粉末の $Zn/Al/Ti$ 原子比は100/40/10で、平均粒径は約0.2μm以下であった。

この粉末の原子結合状態を測定したところ、
 $\rightarrow Ti-O-Zn-O-Al < 結合$ は認められず単なる酸化亜鉛、酸化アルミニウム及び酸化チタンの混合粉末であることが確認された。

分光透過率を測定した結果を第5図に示す。

比較例4

日本ベンガラ工業製酸化鉄粉末32.9g及び山田薬品製工業用酸化亜鉛67.1gをボールミルで6時間粉砕混合した後、温度約600℃で1時間焼成した。

得られた粉末の Zn/Fe 原子比は100/

50で平均粒径は約0.2 μ mであった。

この粉末の原子結合状態を測定したところ、 $-Zn-O-Fe<$ 結合は認められず、酸化亜鉛と酸化鉄の単なる混合粉末であることが確認された。

分光透過率の測定結果を第5図に示す。

比較例5

和光純薬製酸化セリウム0.022g及び山田薬品製工業用酸化亜鉛102gをボールミルで6時間粉碎混合した後、温度約600で、1時間焼成した。

得られた粉末のZn/Ce原子比は100/0.01で平均粒径は約0.2 μ mであった。

分光透過率の測定結果を第5図に示す。

比較例6

日本ペンがら工業製酸化鉄粉末1g、和光純薬製酸化アルミニウム6.37g及び山田薬品製工業用酸化亜鉛粉末102gをボールミルで6時間粉碎混合した後、温度約600で、1時間焼成した。

第1表

比較例	酸化物	粒 度
7	酸化アルミニウム	約0.5 μ m～約5 μ m
8	酸化亜鉛	約0.5 μ m～約1 μ m
9	酸化鉄	約0.2 μ m～約1 μ m
10	酸化チタン	約0.2 μ m～約1 μ m
11	酸化チタン	約0.002 μ m～約0.05 μ m
12	酸化セリウム	約0.2 μ m～約2 μ m

比較例13

実施例1のエタノール1200mlに代えて、水1200mlを用いた以外は同様に加水分解を行い続いて乾燥、焼成を行った。

得られた粉末のZn/Al/Fe原子比は100/10/1で、平均粒径は約0.2 μ mであった。

分光透過率の測定結果を第5図に示す。

比較例7、8、9、10、11、12

比較例1～6で使用された市販酸化アルミニウム、酸化亜鉛、同酸化チタン、日本ペンがら工業製酸化鉄、デグッサ製超微粒子酸化チタン及び酸化セリウムの各粉末の分光透過率を測定した結果を第5図に示す。

本比較例で使用した各酸化物の粒度を第1表に示す。

その結果、平均粒径約1 μ mの粉末98.2gを得た。

この製品粉末の組成はZn/Al原子比が100/10であった。

この粉末の原子結合状態を測定したところ、 $-Zn-O-Al<$ 結合（特性吸収650 cm^{-1} ）が認められた。

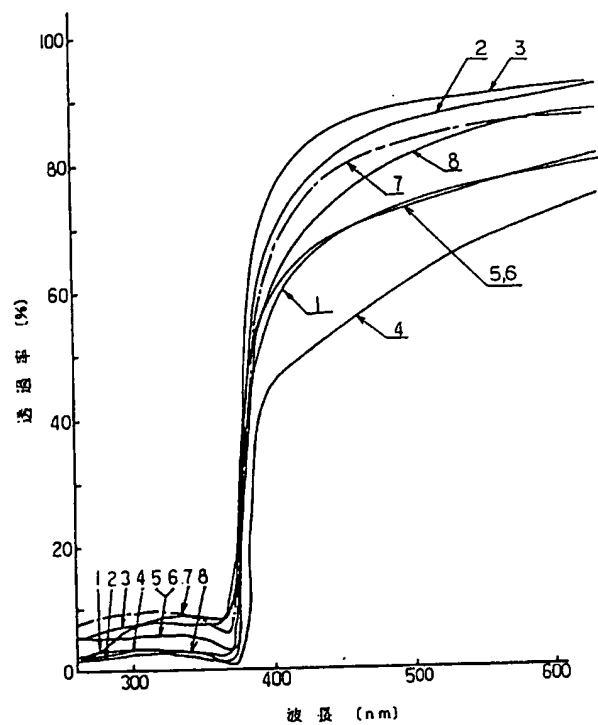
分光透過率を測定した結果を第5図に示す。尚、得られた微粒子複合酸化物及び比較例で用いた原料酸化物粉末の触媒活性を調べた結果、デグッサ製超微粒子酸化チタンのみが触媒活性が高く、フィルム化は困難でたんざく状になったが、他は特に触媒活性は認められなかった。図面の簡単な説明

第1～4図は、実施例1～30で得られた複合金属酸化物粉末の紫外線～可視光線域における分光透過率曲線図であり、図中の数字は実施例番号に対応する。

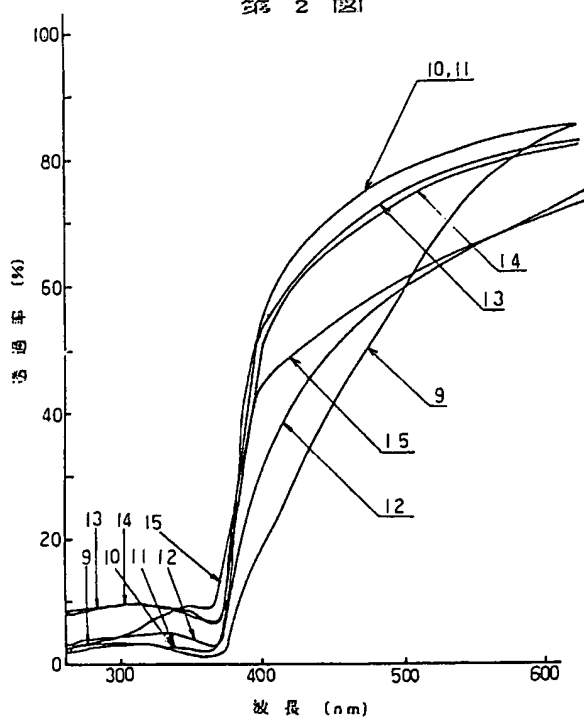
第5図は、比較例1～6で得られた金属酸化物粉末、比較例13で得られた複合金属酸化物

粉末及び比較例 1 ～ 6 で扱った原料金属酸化物粉末の紫外線～可視光線域における分光透過率曲線図であり、図中の数字は比較例番号に対応する。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

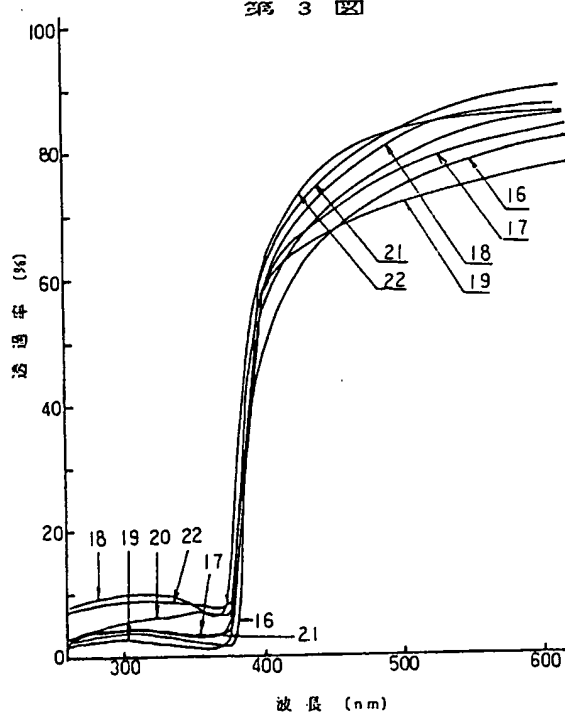


図 4

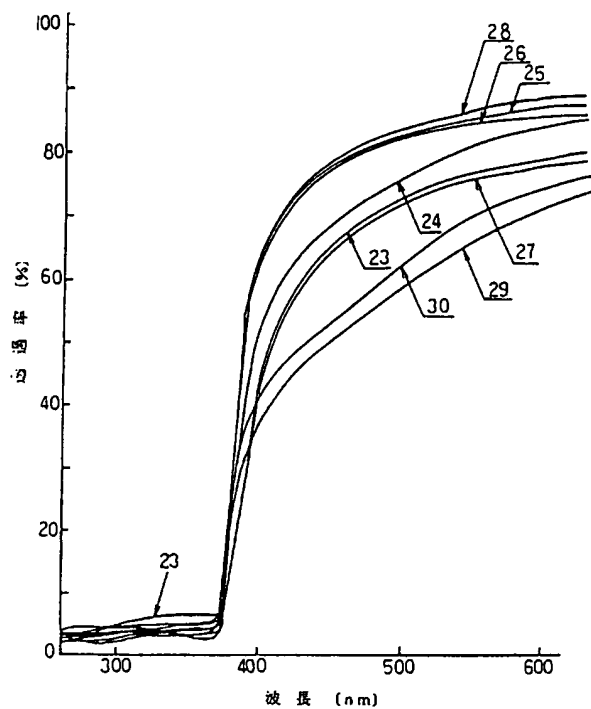


図 5

